

Satoshi Aiba et al.

Filed 10/10/03

10/682,034

Birch, Stewart, Kolasch

+ Birch LLP

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

703-205-8000

649-921P

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月11日

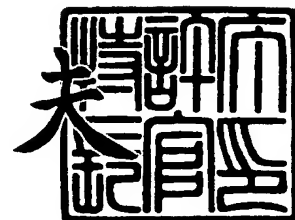
出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-299173  
[ST. 10/C]: [JP2002-299173]

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2003年11月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3098616

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2663

【提出日】 平成14年10月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/035

G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 饗場 聡

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 谷 忠昭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 塚田 俊夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105474  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 本多 弘徳  
【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 市川 利光  
【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高松 猛  
【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 栗宇 百合子  
【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】** ハロゲン化銀写真乳剤およびそれを用いた熱現像感光材料**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 沃化銀含有率が 90mol%以上のハロゲン化銀写真乳剤であって、該乳剤に含まれるハロゲン化銀乳剤粒子の平均粒子サイズ (R) と平均結晶子サイズ (r) が  $1 \leq R/r < 2$  を満たすことを特徴とする感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

**【請求項 2】** 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀乳剤、非感光性有機銀塩、熱現像剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀乳剤が請求項 1 のハロゲン化銀写真乳剤を含むことを特徴とする熱現像感光材料。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、高沃化銀含有率のハロゲン化銀写真乳剤およびそれを用いたハロゲン化銀熱現像感光材料に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

沃化銀は、塩化銀や臭化銀に比べて青色露光域の光吸収が大きく高感度化に有望な材料であるが、現像や化学増感の困難さなどから混晶として取り入れられることはあっても、沃化銀単独で感光材料として使用されることはほとんど無かった。沃化銀を積極的に用いる例としては、ジョー イー マスカスキーの米国特許明細書が挙げられるが、これらは沃化銀粒子上に臭化銀や塩化銀をエピタキシャル成長させて用いることが主な特徴であり、高感化の手段としては沃化銀粒子自体に目立った特徴は見られない（例えば、特許文献 1 参照）。これまでのところ、高感化のために好ましい沃化銀粒子の特性は、明らかでない。

**【0003】****【特許文献 1】**

米国特許 4142900 号明細書

## 【0004】

また、ハロゲン化銀を光触媒として用いる熱画像形成システムにおいては、ハロゲン化銀粒子のサイズは、鮮鋭性や粒状性に優れた高画質を得るために小さくすることが好ましい。但し、粒子サイズを小さくすると、感度の低減やサイズ分布の拡大および粒子の溶解が問題となっていた。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、高感度でサイズ分布が狭い高感化銀写真乳剤およびそれを用いた熱現像感光材料を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者が鋭意検討を重ねた結果、上記目的は、下記的手段により効果的に達成しうることを見い出した。すなわち、

(1) 沃化銀含有率が90mol%以上のハロゲン化銀乳剤であって、該乳剤に含まれるハロゲン化銀乳剤粒子の平均粒子サイズ(R)と平均結晶子サイズ(r)が $1 \leq R/r < 2$ を満たすことを特徴とする感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

(2) 前記乳剤粒子が $1 \leq R/r < 1.4$ を満たすことを特徴とする上記(1)に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤

(3) 前記乳剤粒子の50%以上が $\beta$ 型の結晶構造で占められることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤

(4) 前記乳剤粒子の平均粒子サイズが $0.2 \mu\text{m}$ 以下(好ましくは $0.001 \mu\text{m}$ 以上)であることを特徴とする上記(1)から(3)のいずれかに記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

(5) 前記平均粒子サイズの変動係数が20%以下であることを特徴とする上記(1)から(4)のいずれかに記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

(6) 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀乳剤、非感光性有機銀塩、熱現像剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀乳剤が(1)から(5)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤を含むことを特徴とする熱現像感光材料。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

## (ハロゲン化銀の説明)

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、沃化銀含有率が90mol%以上の沃化銀、塩沃化銀、臭沃化銀または塩臭沃化銀を用いることができる。沃化銀の含有率は、好ましくは92mol%以上であり、より好ましくは95mol%以上である。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を用いることもできる。また塩沃化銀、臭沃化銀、塩臭沃化銀粒子表面に臭化銀や塩化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

## 【0008】

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製する方法を用いる。

## 【0009】

感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズ(R)は、本発明の効果を発現するために小さいことが好ましく、具体的には $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.06\mu\text{m}$ 以下である。ここでいう平均粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子と同体積の球に換算したときの直径(球相当直径と呼ぶ)の平均値を指す。球相当直径の求め方は、光散乱法や電子顕微鏡写真から求める方法等があり、通常400個以上の粒子を測定し平均値を求める。ハロゲン化銀粒子の平均球相当直径の変動係数(=球相当直径の標準偏差を平均球相当直径で割った値の百分率)は、20%以下が好ましく、10%以下が特に好ましい

## 【0010】

感光性ハロゲン化銀の平均結晶子サイズ(r)は以下の方法で求めることがで

きる。

はじめにハロゲン化銀粒子とゼラチンからなる塗布フィルム（ハロゲン化銀は、銀換算で  $1 \text{ g/m}^2$  以上含まれる）を調製する。この塗布フィルムをグリセリンと水の 1 : 1 混合溶液で十分に膨潤させた後に、Cu の  $K\alpha$  線を線源とした X 線回折法で測定し面指数（002）、（110）、（103）、（112）で表される回折ピークを得る。これら 4 つの回折ピークについて、その強度に対する半値巾を求め、式 1 に表されるシェラーの式に従って結晶子サイズ（ $D_{hkl}$ ）を求める。詳しくは、三宅、谷、入戸野による日本写真学会誌 63 巻 1 号 4 頁から 11 頁に記載の方法を参照することができる。平均結晶子サイズ（ $r$ ）は、4 つの回折ピークから求めた個々の結晶子サイズ（ $D_{hkl}$ ）の平均値を指す。

式 1

$$D_{hkl} = K \lambda / \beta \cos \theta$$

ここで、 $D_{hkl}$  は（h k l）面から求めた結晶子サイズ、 $\lambda$  は X 線の波長、 $\beta$  は試料固有の条件に由来する（半値巾）、 $\theta$  は（h k l）面のブラッグ反射角であり、 $K$  はシェラー定数と呼ばれ本発明では、 $K = 0.9$  として取り扱う。

【0011】

ところで、ハロゲン化銀乳剤粒子の結晶子サイズ（ $r$ ）が平均粒子サイズ（ $R$ ）と大きく異なると、この粒子の内部感度が高いことが見出された。これは、例えば同じサイズの 2 つの粒子が合着して 1 つの粒子を形成すると、結晶子サイズは粒子サイズのほぼ半分となるが、このようなときに合着面の多くが内部欠陥となり内部感度をもたらすと思われる。結晶子サイズ（ $r$ ）が平均粒子サイズ（ $R$ ）と大きくかけ離れるほど、内部感度が高くなる傾向が見られた。内部感度の増加は、表面感度の減少を引き起こすため好ましくない。そこで本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤粒子は、平均粒子サイズ（ $R$ ）と結晶子サイズ（ $r$ ）が  $1 \leq R/r < 2$  を満たすことが好ましく、更に  $1 \leq R/r < 1.4$  を満たすことが好ましい。

【0012】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、14面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができる。

感光性沃化銀粒子は、室温でWurtzite型 ( $\beta$  型) とZinc-blende型 ( $\gamma$  型) の二つの結晶構造をとることが知られている。沃化銀粒子の結晶構造は、粉末試料を用いたX線回折測定から調べることができる。本発明では、銅のK  $\beta$  線をX線の線源に用いて測定し、 $\gamma$  型沃化銀特有の面指数 (3 3 1) と  $\beta$  型沃化銀の面指数 (2 1 0) の回折強度比から本発明の乳剤に含まれる  $\beta$  型結晶構造を有する粒子の存在比率を求めた。具体的には、前者 (3 3 1) 面の回折強度をAとし、後者 (2 1 0) 面の強度をBとした時に、BをAとBの和で割った値の百分率で規定した。本発明の感光性ハロゲン化銀粒子で構成されたハロゲン化銀乳剤中の  $\beta$  型結晶構造を有する粒子の存在比率は、50%以上が好ましく、80%以上が最も好ましい。

#### 【0013】

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表 (第1～18族までを示す) の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し  $1 \times 10^{-9}$ モルから  $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

#### 【0014】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子 (例えば  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046～0050、特開平11-65021号段落番号0025～0031、特開平11-119374号段落番号0242～0250に記載されている。

#### 【0015】

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適



した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103~0109、特開平10-186572号一般式(I I)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行~第20ページ第35行、特開2001-272747(特願2000-86865)号、特開2001-290238(特願2000-102560)号、特開2002-023306(特願2000-205399)号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成が終了する前までの時期である。本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ~1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ モルである。

#### 【0016】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0017】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号段落番号030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(I

I), (III), (IV) で示される化合物がより好ましい。

#### 【0018】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、上記カルコゲン増感と組み合わせ、あるいは単独で金増感法にて化学増感されていることが好ましい。金増感剤としては、金の価数が+1価または+3価が好ましく、金増感剤としては通常用いられる金化合物が好ましい。代表的な例としては塩化金酸、臭化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムブロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどが好ましい。また、米国特許第5858637号、特願2001-79450号に記載の金増感剤も好ましく用いられる。

#### 【0019】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1) 分光増感前、(2) 分光増感と同時、(3) 分光増感後、(4) 塗布直前等があり得る。特に分光増感に行われることが好ましい。本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モル程度を用いる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モルから $10^{-3}$ モル、より好ましくは $10^{-6}$ モル~ $5 \times 10^{-4}$ モルである。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、温度としては40~95℃程度である。本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

#### 【0020】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、還元剤を用いることが好ましい。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素が好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。

。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも良い。また、乳剤の pH を 7 以上または pAg を 8.3 以下に保持して熟成することにより還元増感することが好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

#### 【0021】

本発明における感光性ハロゲン化銀乳剤は、1 光子で 2 電子を発生させる化合物として FED 増感剤 (Fragmentable electron donating sensitizer) を含有することが好ましい。FED 増感剤としては、米国特許第 5747235 号、同 5747236、同 6054260 号、同 5994051 号、特願 2001-86161 号に記載の化合物が好ましい。FED 増感剤の添加する工程としては結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも好ましい。添加量としては、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  モルから  $10^{-1}$  モル、より好ましくは  $10^{-6}$  モル～ $5 \times 10^{-2}$  モルである。

#### 【0022】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙および医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料などに用いられるが、中でも光感光性熱現像写真材料として用いるのが好ましい。

#### 【0023】

以下に有機銀塩を利用した光感光性熱現像写真材料について詳細に説明する。  
(有機銀塩の説明)

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる銀塩である。有機銀塩は還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平 10-62899 号の段落番号 0048～0049、欧州特許公開第 0803764A1 号の第

18 ページ第 24 行～第 19 ページ第 37 行、欧州特許公開第 0962812 A 1 号、特開平 11-349591 号、特開 2000-7683 号、同 2000-72711 号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が 10～30、好ましくは 15～28 の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、エルカ酸およびこれらの混合物などを含む。本発明においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは 50 モル%以上、より好ましくは 85 モル%以上、さらに好ましくは 95 モル%以上の脂肪酸銀を用いることが好ましい。

#### 【0024】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの比が 5 以下の短針状、直方体、立方体またはジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が 5 以上の長針状粒子に比べて熱現像時のカブリが少ないという特徴を有している。特に、長軸と単軸の比が 3 以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から  $a$ 、 $b$ 、 $c$  とした（ $c$  は  $b$  と同じであってもよい。）とき、短い方の数値  $a$ 、 $b$  で計算し、次のようにして  $x$  を求める。

$$x = b / a$$

#### 【0025】

このようにして 200 個程度の粒子について  $x$  を求め、その平均値  $x$ （平均）としたとき、 $x$ （平均） $\geq 1.5$  の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは  $3.0 \geq x$ （平均） $\geq 1.5$ 、より好ましくは  $2.0 \geq x$ （平均） $\geq 2.0$  である。因みに針状とは  $1 \leq x$ （平均） $< 1.5$  である。

#### 【0026】

りん片状粒子において、 $a$  は  $b$  と  $c$  を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 $a$  の平均は  $0.01\mu$  以上  $0.23\mu m$  が好ましく  $0.1\mu m$  以上  $0.20\mu m$  以下がより好ましい。 $c/b$  の平均は好ましくは 1 以上 6 以下、より好ましくは 1.05 以上 4 以下、さらに好ましくは 1.1 以上 3 以下、特に好ましくは 1.1 以上 2 以下である。

#### 【0027】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の 100 分率が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。

#### 【0028】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平 10-62899 号、欧州特許公開第 0803763A1、欧州特許公開第 0962812A1 号、特開平 11-349591 号、特開 2000-7683 号、同 2000-72711 号、特開 2001-163889（特願平 11-348228）号、特開 2001-163890（特願平 11-348229）号、特開 2001-163827（特願平 11-348230）号、特開 2001-033907（特願平 11-203413）号、特開 2001-188313（特願 2000-90093）号、特開 2001-083652（特願 2000-195621）号、特開 2002-006442（特願 2000-191226 号、特開 2002-031870（特願 2000-213813）号、特願 2000-214155 号等を参考にすることが

できる。

#### 【0029】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明では、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1 mol に対し 1 mol % 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 mol % 以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

#### 【0030】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は 1～30 モル% の範囲が好ましく、更に 2～20 モル%、特に 3～15 モル% の範囲が好ましい。混合する際に 2 種以上の有機銀塩水分散液と 2 種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

#### 【0031】

本発明の有機銀塩は所望の量で利用できるが、ハロゲン化銀も含めた全塗布銀量として 0.1～5.0 g/m<sup>2</sup> が好ましく、より好ましくは 0.3～3.0 g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは 0.5～2.0 g/m<sup>2</sup> である。特に、画像保存性を向上させるためには、全塗布銀量が 1.8 g/m<sup>2</sup> 以下、より好ましくは 1.6 g/m<sup>2</sup> であることが好ましい。本発明の好ましい還元剤を使用すれば、このような低銀量においても十分な画像濃度を得ることが可能である。

#### 【0032】

(還元剤の説明)

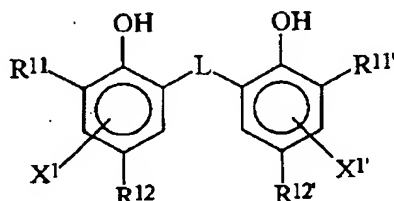
本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤である熱現像剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であってよい。このような還元剤の例は、特開平 11-65021 号の段落番号 0043～0045 や、欧州特許公開第 0803764A1 号の第 7 ページ第 34 行～第 18 ページ第 12 行に記載されている。本

発明において、還元剤としてはフェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤あるいはビスフェノール系還元剤が好ましく、下記一般式 (R) で表される化合物がより好ましい。

一般式 (R)

【0033】

【化1】



【0034】

(一般式 (R) において、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 $R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は  $-S-$  基または  $-CH(R^{13})-$  基を表す。 $R^{13}$  は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 $X^1$  および  $X^{1'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。)

【0035】

一般式 (R) について詳細に説明する。 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ウレイド基、ウレタン基、ハロゲン原子等があげられる。

【0036】

$R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基であり、 $X^1$  および  $X^{1'}$  も各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基等があげられる。

【0037】

Lは-S-基または-CHR<sup>13</sup>-基を表す。R<sup>13</sup>は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。R<sup>13</sup>の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。アルキル基の置換基の例はR<sup>11</sup>の置換基と同様の基があげられる。

【0038】

R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>として好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でもt-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、t-ブチル基が最も好ましい。

【0039】

R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基である。X<sup>1</sup>およびX<sup>1'</sup>は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0040】

Lは好ましくは-CHR<sup>13</sup>-基である。R<sup>13</sup>として好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。R<sup>13</sup>として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【0041】



R<sup>13</sup>が水素原子である場合、R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup> は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

R<sup>13</sup>が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup> はメチル基が好ましい。R<sup>13</sup>の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。R<sup>11</sup>、R<sup>11'</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup> がいずれもメチル基である場合には、R<sup>13</sup>は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合R<sup>13</sup>の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。上記還元剤はR<sup>11</sup>、R<sup>11'</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>12'</sup> およびR<sup>13</sup>の組み合わせにより、熱現像性、現像銀色調などが異なる。2種以上の還元剤を組み合わせることでこれらを調整することができるため、目的によっては2種以上を組み合わせ使用することが好ましい。

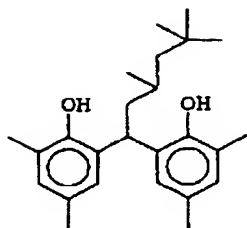
#### 【0042】

以下に本発明の一般式(R)で表される化合物をはじめとする本発明の還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

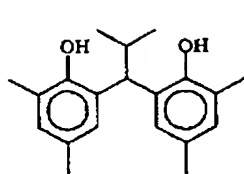
#### 【0043】

## 【化 2】

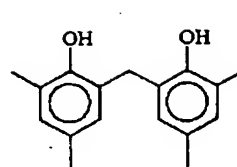
(R-1)



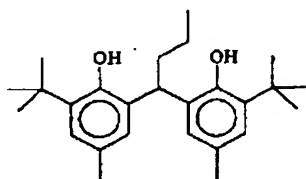
(R-2)



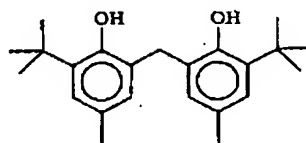
(R-3)



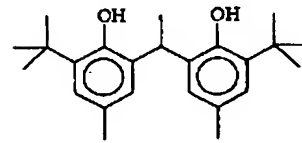
(R-4)



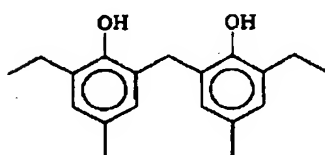
(R-5)



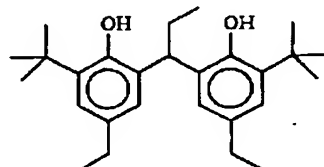
(R-6)



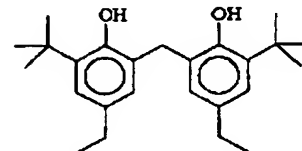
(R-7)



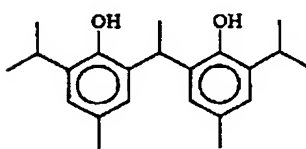
(R-8)



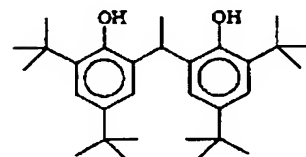
(R-9)



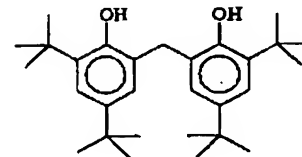
(R-10)



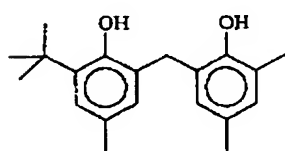
(R-11)



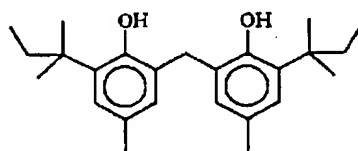
(R-12)



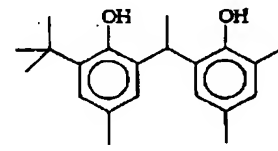
(R-13)



(R-14)



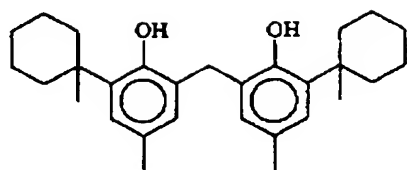
(R-15)



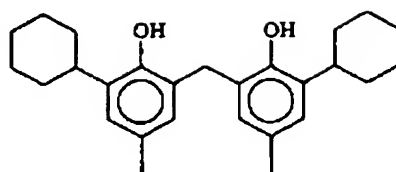
【0044】

## 【化 3】

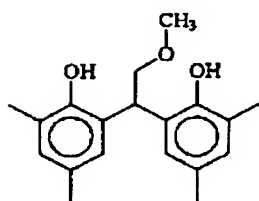
(R-16)



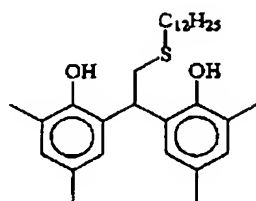
(R-17)



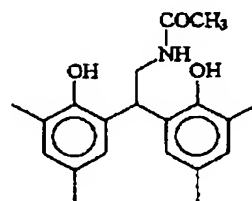
(R-18)



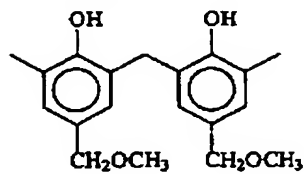
(R-19)



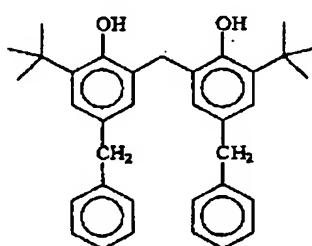
(R-20)



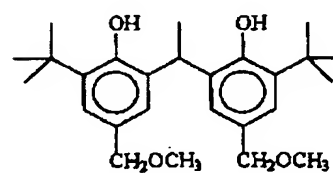
(R-21)



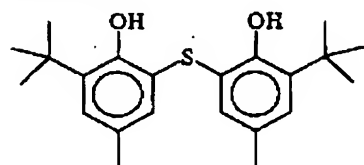
(R-22)



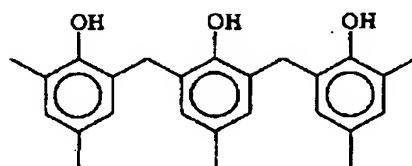
(R-23)



(R-24)



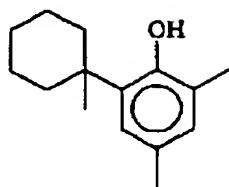
(R-25)



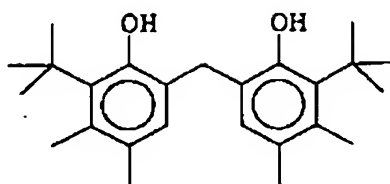
【 0 0 4 5 】

## 【化 4】

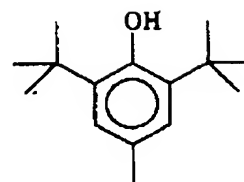
(R-26)



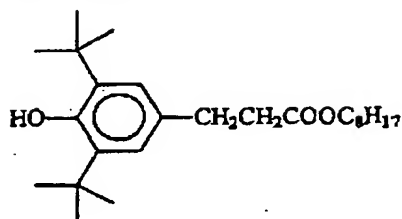
(R-27)



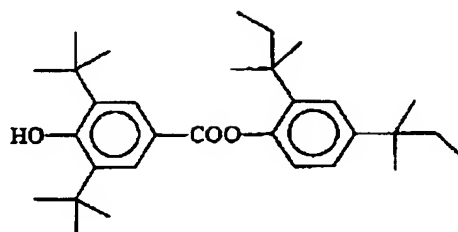
(R-28)



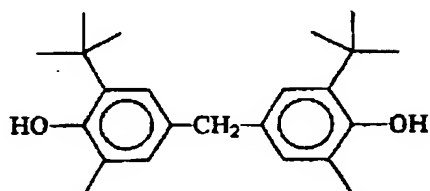
(R-29)



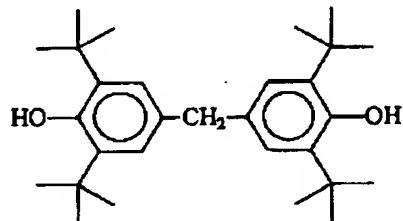
(R-30)



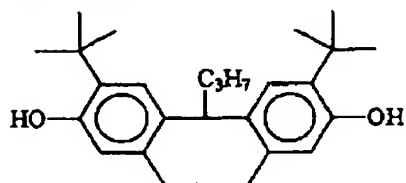
(R-31)



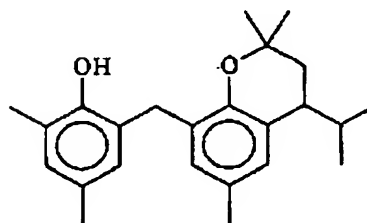
(R-32)



(R-33)



(R-34)



## 【0046】

本発明において還元剤の添加量は $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ で、さらに好ましくは $0.3 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ である。画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、より好ましくは8～30モル%であり、10～20モ

ル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

#### 【0047】

還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

#### 【0048】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが通常は1ppm～1000ppmの範囲である。感材中のZrの含有量が銀1g当たり0.5mg以下であれば実用上差し支えない。

水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることが好ましい。本発明においては還元剤は固体分散物として使用することが好ましい。

#### 【0049】

（現像促進剤の説明）

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号明細書や特開2000-330234号明細書等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平2001-92075記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-628

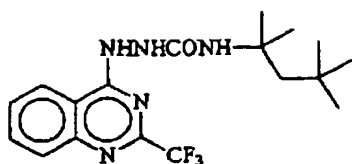
95号明細書や特開平11-15116号明細書等に記載の一般式(I)、特願2001-074278号明細書に記載の一般式(1)で表されるヒドラジン系の化合物、特開2001-264929(特願2000-76240)号明細書に記載されている一般式(2)で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1~20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5~10モル%の範囲で、より好ましくは1~5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号明細書に記載の一般式(1)で表されるヒドラジン系の化合物および特開2001-264929(特願2000-76240)号明細書に記載されている一般式(2)で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好ましい。

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

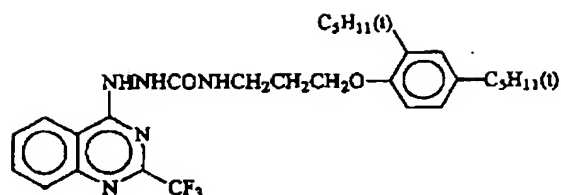
【0050】

## 【化5】

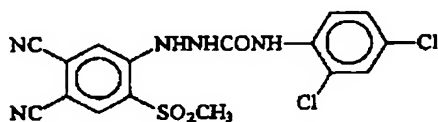
(A-1)



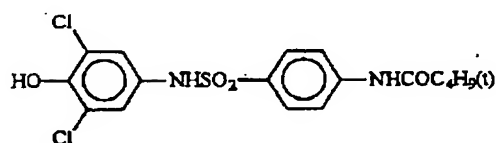
(A-2)



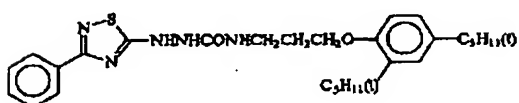
(A-3)



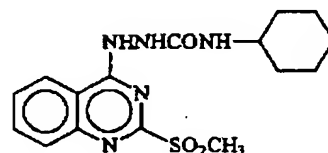
(A-4)



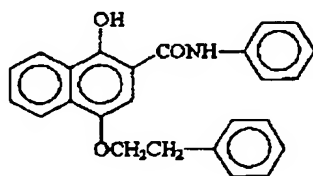
(A-5)



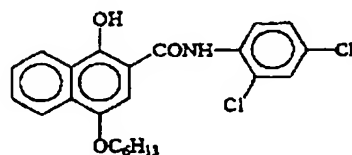
(A-6)



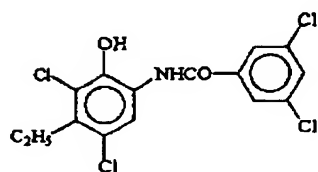
(A-7)



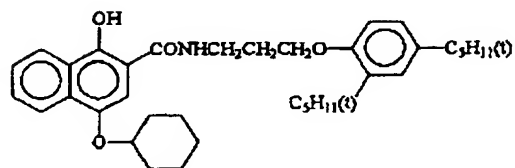
(A-8)



(A-9)



(A-10)



## 【0051】

## (水素結合性化合物の説明)

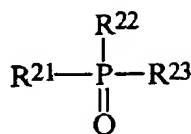
本発明における還元剤が芳香族性の水酸基（-OH）を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル

基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R_a$ （ $R_a$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R_a$ （ $R_a$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R_a$ （ $R_a$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

一般式（D）

【0052】

【化6】



【0053】

一般式（D）において $R^{21}$ ないし $R^{23}$ は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。 $R^{21}$ ないし $R^{23}$ が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。アリール基とし



てはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。R<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>が同一の基である場合が好ましい。

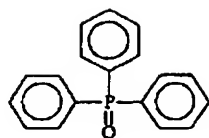
#### 【0054】

以下に本発明における一般式(D)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

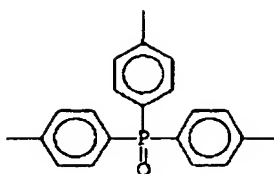
#### 【0055】

【化 7】

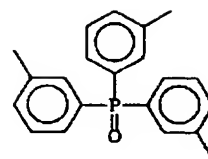
(D-1)



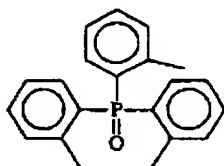
(D-2)



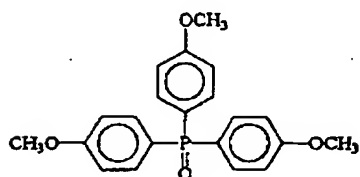
(D-3)



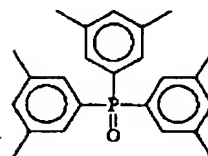
(D-4)



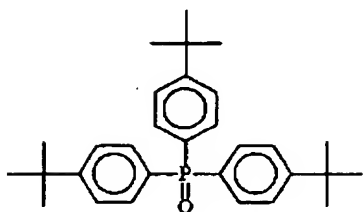
(D-5)



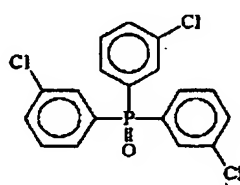
(D-6)



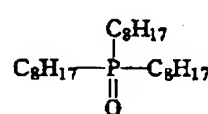
(D-7)



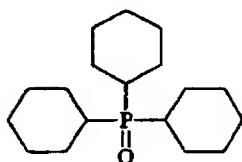
(D-8)



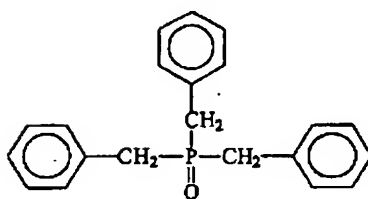
(D-9)



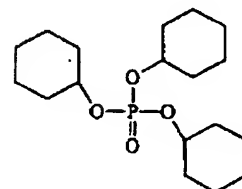
(D-10)



(D-11)



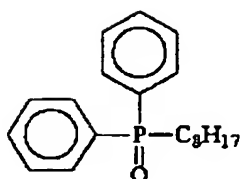
(D-12)



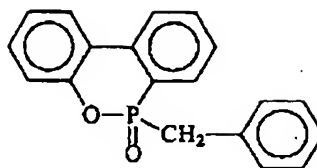
【 0 0 5 6 】

## 【化 8】

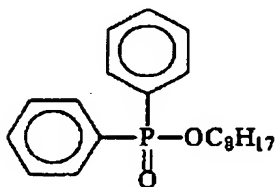
(D-13)



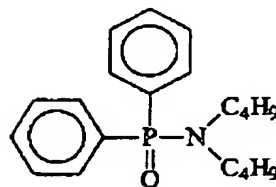
(D-14)



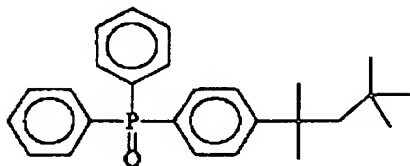
(D-15)



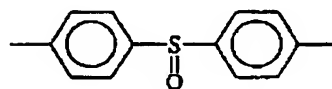
(D-16)



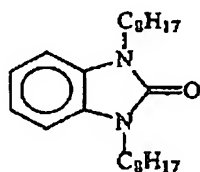
(D-17)



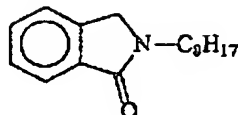
(D-18)



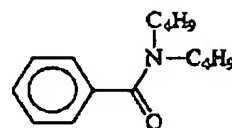
(D-19)



(D-20)



(D-21)



## 【0057】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許1096310号明細書、特願2000-270498号、同2001-124796号に記載のものがあげられる。本発明の一般式(D)の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができるが、固体分散物として使用することが好ましい。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式(D)の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶

粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の一般式 (D) の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。本発明の一般式 (D) の化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは20～100モル%の範囲である。

#### 【0058】

(ハロゲン化銀に関する説明)

感光性ハロゲン化銀の形成方法は前述したが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法、特開平11-352627（特願平11-98708）号、特開2000-347335号記載の方法も好ましい。

#### 【0059】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持することが必要であり、分子量は、10,000～1,000,000のゼラチンを使用することが好ましい。これらのゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、粒子形成時に使用することが好ましい。

#### 【0060】

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差として

はそれぞれの乳剤で 0.2 log E 以上の差を持たせることが好ましい。

#### 【0061】

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材 1 m<sup>2</sup> 当たりの塗布銀量で示して、0.03～0.6 g/m<sup>2</sup> であることが好ましく、0.07～0.4 g/m<sup>2</sup> であることがさらに好ましく、0.05～0.3 g/m<sup>2</sup> であることが最も好ましく、有機銀塩 1 モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は 0.01 モル以上 0.5 モル以下が好ましく、より好ましくは 0.02 モル以上 0.3 モル以下、さらに好ましくは 0.03 モル以上 0.2 モル以下である。

#### 【0062】

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に 2 種以上の有機銀塩水分散液と 2 種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

#### 【0063】

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する 180 分前から直前、好ましくは 60 分前から 10 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. H a r n b y、M. F. E d w a r d s、A. W. N i e n o w 著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989 年）の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【0064】

(バインダーの説明)

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーを使用してもよく、

好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレンー無水マレイン酸共重合体類、スチレンーアクリロニトリル共重合体類、スチレンーブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

#### 【0065】

本発明では、有機銀塩を含有する層に併用できるバインダーのガラス転移温度は10℃以上80℃以下である（以下、高T<sub>g</sub>バインダーということあり）ことが好ましく、15℃～70℃であることがより好ましく、20℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

#### 【0066】

なお、本明細書においてT<sub>g</sub>は下記の式で計算した。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{gi})$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X<sub>i</sub>はi番目のモノマーの質量分率（ $\sum X_i = 1$ ）、T<sub>gi</sub>はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただし $\sum$ はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（T<sub>gi</sub>）はPolymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

#### 【0067】

バインダーは必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。Tgの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その質量平均Tgが上記の範囲にはいることが好ましい。

#### 【0068】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布、乾燥して被膜を形成させることが好ましい。本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が $2.5 \text{ mS/cm}$ 以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

#### 【0069】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

#### 【0070】

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

#### 【0071】

また「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量 $W_1$ と25℃で絶乾状態にあるポリマーの質量 $W_0$ を用いて以下のように表すことができる。

25℃60%RHにおける平衡含水率 =  $\{(W_1 - W_0) / W_0\} \times 100$  (質

量%)

【0072】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0073】

本発明のバインダーポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

【0074】

本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどいずれでもよいが、ラテックス分散した粒子がより好ましい。分散粒子の平均粒径は1～5000nm、好ましくは5～1000nmの範囲で、より好ましくは10～500nmの範囲、さらに好ましくは50～200nmの範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。単分散の粒径分布を持つものを2種以上混合して使用することも塗布液の物性を制御する上で好ましい使用方法である。

【0075】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～10000000、好ましくは10000～2000000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十



分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。また、架橋性のポリマーラテックスは特に好ましく使用される。

#### 【0076】

(ラテックスの具体例)

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T<sub>g</sub>はガラス転移温度を表す。

#### 【0077】

P-1; -MMA (70) -EA (27) -MAA (3) -のラテックス (分子量 37000、T<sub>g</sub> 61℃)

P-2; -MMA (70) -2EHA (20) -St (5) -AA (5) -のラテックス (分子量 40000、T<sub>g</sub> 59℃)

P-3; -St (50) -Bu (47) -MAA (3) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub> -17℃)

P-4; -St (68) -Bu (29) -AA (3) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub> 17℃)

P-5; -St (71) -Bu (26) -AA (3) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub> 24℃)

P-6; -St (70) -Bu (27) -IA (3) -のラテックス (架橋性)

P-7; -St (75) -Bu (24) -AA (1) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub> 29℃)

P-8; -St (60) -Bu (35) -DVB (3) -MAA (2) -のラテックス (架橋性)

P-9; -St (70) -Bu (25) -DVB (2) -AA (3) -のラテックス (架橋性)

P-10; -VC (50) -MMA (20) -EA (20) -AN (5) -AA (5) -のラテックス (分子量 80000)

P-11; -VDC (85) -MMA (5) -EA (5) -MAA (5) -のラテックス (分子量 67000)

P-12; -Et (90) -MAA (10) -のラテックス (分子量 12000)

P-13; -St (70) -2EHA (27) -AA (3) のラテックス (分子量 130000、Tg 43℃)

P-14; -MMA (63) -EA (35) -AA (2) のラテックス (分子量 33000、Tg 47℃)

P-15; -St (70.5) -Bu (26.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性、Tg 23℃)

P-16; -St (69.5) -Bu (27.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性、Tg 20.5℃)

#### 【0078】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA; メチルメタクリレート, EA; エチルアクリレート, MAA; メタクリル酸, 2EHA; 2-エチルヘキシルアクリレート, St; スチレン, Bu; ブタジエン, AA; アクリル酸, DVB; ジビニルベンゼン, VC; 塩化ビニル, AN; アクリロニトリル, VDC; 塩化ビニリデン, Et; エチレン, IA; イタコン酸。

#### 【0079】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアン A-4635, 4718, 4601 (以上ダイセル化学工業 (株) 製)、Nipol Lx811、814、821、820、857 (以上日本ゼオン (株) 製) など、ポリ (エステル) 類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850 (以上大日本インキ化学 (株) 製)、WD-size、WMS (以上イーストマンケミカル製) など、ポリ (ウレタン) 類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40 (以上大日本インキ化学 (株) 製) など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C (以上大日本インキ化学 (株) 製)、Nipol Lx416、410、438

C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げるができる。

#### 【0080】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

#### 【0081】

（好ましいラテックス）

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレンーブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレンーブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との質量比は40：60～95：5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60～99質量%であることが好ましい。また、本発明のポリマーラテックスはアクリル酸またはメタクリル酸をスチレンとブタジエンの和に対して1～6質量%含有することが好ましく、より好ましくは2～5質量%含有する。本発明のポリマーラテックスはアクリル酸を含有することが好ましい。

#### 【0082】

本発明に用いることが好ましいスチレンーブタジエン酸共重合体のラテックスとしては、前記のP-3～P-8、15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

#### 【0083】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

## 【0084】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー／有機銀塩の質量比が $1/10 \sim 10/1$ 、より好ましくは $1/3 \sim 5/1$ の範囲、さらに好ましくは $1/1 \sim 3/1$ の範囲である。

## 【0085】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の質量比は $400 \sim 5$ 、より好ましくは $200 \sim 10$ の範囲である。

## 【0086】

本発明の画像形成層の全バインダー量は好ましくは $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲である。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

（好ましい塗布液の溶媒）

## 【0087】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/他、水／メチルアルコール＝ $90/10$ 、水／メチルアルコール＝ $70/30$ 、水／メチルアルコール／ジメチルホルムアミド＝ $80/15/5$ 、水／メチルアルコール／エチルセロソルブ＝ $85/10/5$ 、水／メチルアルコール／イソプロピルアルコール＝ $85/10/5$ などがある（数値は質量%）。

## 【0088】

## (かぶり防止剤の説明)

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物、米国特許6,083,681号、同6,083,681号、欧州特許1048975号に記載の化合物が挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、これらについては、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開2000-284399号の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物、特開2001-31644号および特開2001-33911号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

## 【0089】

## (ポリハロゲン化合物の説明)

以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。本発明の好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式(H)で表される化合物である。

## 一般式(H)



一般式(H)において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子吸引性基を表す。

一般式(H)においてQは好ましくはアリール基またはヘテロ環基である。

一般式(H)において、Qがヘテロ環基である場合、窒素原子を1ないし2含有する含窒素ヘテロ環基が好ましく、2-ピリジル基、2-キノリル基が特に好ましい。

一般式(H)において、Qがアリール基である場合、Qは好ましくはハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基を表す。

ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。このような電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（ $\sigma_p$  値：0.06）、塩素原子（ $\sigma_p$  値：0.23）、臭素原子（ $\sigma_p$  値：0.23）、ヨウ素原子（ $\sigma_p$  値：0.18））、トリハロメチル基（トリブロモメチル（ $\sigma_p$  値：0.29）、トリクロロメチル（ $\sigma_p$  値：0.33）、トリフルオロメチル（ $\sigma_p$  値：0.54））、シアノ基（ $\sigma_p$  値：0.66）、ニトロ基（ $\sigma_p$  値：0.78）、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（ $\sigma_p$  値：0.72））、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（ $\sigma_p$  値：0.50）、ベンゾイル（ $\sigma_p$  値：0.43））、アルキニル基（例えば、 $C\equiv CH$ （ $\sigma_p$  値：0.23））、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（ $\sigma_p$  値：0.45）、フェノキシカルボニル（ $\sigma_p$  値：0.44））、カルバモイル基（ $\sigma_p$  値：0.36）、スルファモイル基（ $\sigma_p$  値：0.57）、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。 $\sigma_p$  値としては好ましくは0.2～2.0の範囲で、より好ましくは0.4から1.0の範囲である。電子吸引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

Xは、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。

nは、0または1を表し、好ましくは1である。

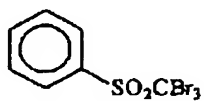
【0090】

以下に本発明の一般式 (H) の化合物の具体例を示す。

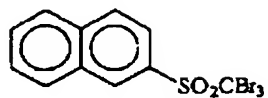
【0091】

【化9】

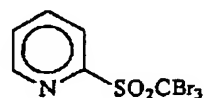
(H-1)



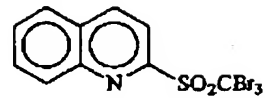
(H-2)



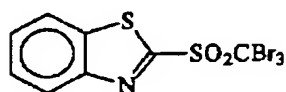
(H-3)



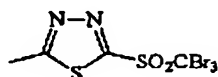
(H-4)



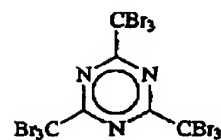
(H-5)



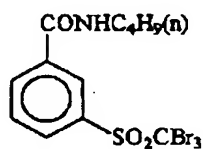
(H-6)



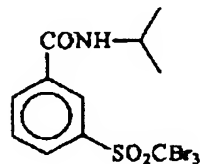
(H-7)



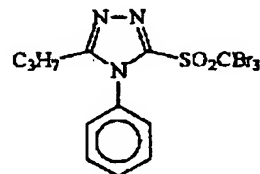
(H-8)



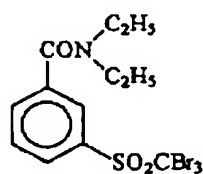
(H-9)



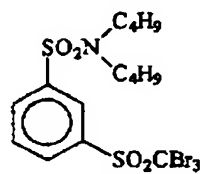
(H-10)



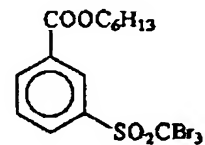
(H-11)



(H-12)



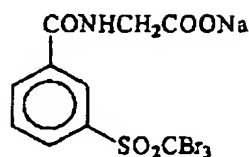
(H-13)



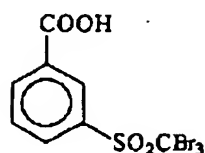
【0092】

## 【化10】

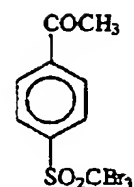
(H-14)



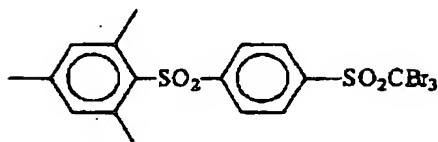
(H-15)



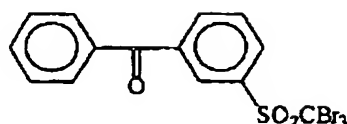
(H-16)



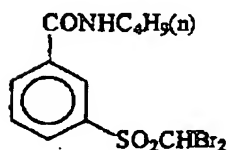
(H-17)



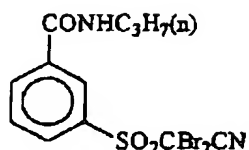
(H-18)



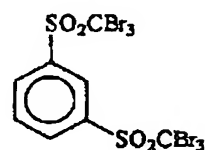
(H-19)



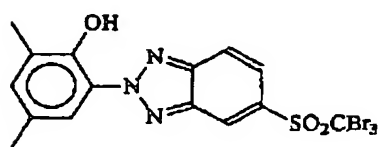
(H-20)



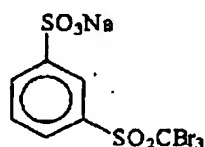
(H-21)



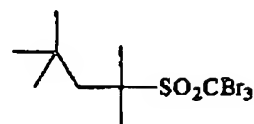
(H-22)



(H-23)



(H-24)



## 【0093】

本発明の一般式 (H) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モルあたり、 $10^{-4}$ ～1モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ～0.5モルの範囲で、さらに好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ～0.2モルの範囲で使用する事が好ましい。

本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

## 【0094】



(その他のかぶり防止剤)

その他のカブリ防止剤としては特開平 11-65021 号段落番号 0113 の水銀 (II) 塩、同号段落番号 0114 の安息香酸類、特開 2000-206642 号のサリチル酸誘導体、特開 2000-221634 号の式 (S) で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平 11-352624 号の請求項 9 に係るトリアジン化合物、特開平 6-11791 号の一般式 (III) で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン等が挙げられる。

#### 【0095】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭 59-193447 号記載の一般式 (XI) で表される化合物、特公昭 55-12581 号記載の化合物、特開昭 60-153039 号記載の一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-6}$  モル以上 2 モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$  モル以上 0.5 モル以下がさらに好ましい。

#### 【0096】

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平 10-62899 号の段落番号 0067~0069、特開平 10-186572 号の一般式 (I) で表される化合物及びその具体例として段落番号 0033~0052、欧

州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特願2001-104213号、特願2001-104214等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

#### 【0097】

##### (色調剤の説明)

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号の第21ページ第23～48行、特開2000-356317号や特願2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。そのなかでも特に好ましい組み合わせは6-イソプロピルフタラジンとフタル酸または4-メチルフタル酸との組み合わせである。

#### 【0098】

##### (その他の添加剤)

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号段落番号0118、特開平11-223898号段落番号0136～0193、特開平2000-284399号の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号記載

の一般式 (III) ~ (V) の化合物 (具体的化合物: 化 2 1 ~ 化 2 4)、硬調化促進剤については特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 1 0 2、特開平 1 1 - 2 2 3 8 9 8 号段落番号 0 1 9 4 ~ 0 1 9 5 に記載されている。

#### 【0099】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀 1 モル当たり 5 ミリモル以下、さらには 1 ミリモル以下で含有することが好ましい。

#### 【0100】

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸 (塩)、ピロリン酸 (塩)、オルトリン酸 (塩)、三リン酸 (塩)、四リン酸 (塩)、ヘキサメタリン酸 (塩) などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸 (塩)、ヘキサメタリン酸 (塩) を挙げるができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量 (感光材料 1 m<sup>2</sup> あたりの塗布量) は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0. 1 ~ 5 0 0 m g / m<sup>2</sup> が好ましく、0. 5 ~ 1 0 0 m g / m<sup>2</sup> がより好ましい。

#### 【0101】

(層構成の説明)

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 1 1 9 ~ 0 1 2 0、特開 2 0 0 1 - 3 4 8 5 4 6 (特願 2 0 0 0 - 1 7 1 9 3 6) 号に記載されている。

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール (PVA) を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとして

はイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）など使用することができる。PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m<sup>2</sup> 当たり）としては0.3～4.0g/m<sup>2</sup> が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup> がより好ましい。

### 【0102】

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特開2000-267226（特願平11-143058）号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番

号 0027~0028 に記載の技術、特開 2000-019678 (特願平 10-199626) 号明細書の段落番号 0023~0041 に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの 10 質量%以上 90 質量%以下が好ましく、特に 20 質量%以上 80 質量%以下が好ましい。

表面保護層 (1 層当たり) の全バインダー (水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む) 塗布量 (支持体 1 m<sup>2</sup> 当たり) としては 0.3~5.0 g/m<sup>2</sup> が好ましく、0.3~2.0 g/m<sup>2</sup> がより好ましい。

#### 【0103】

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は 30℃以上 65℃以下がよく、さらに好ましい温度は 35℃以上 60℃未満、より好ましい温度は 35℃以上 55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が 30℃以上 65℃以下で維持されることが好ましい。

#### 【0104】

本発明の画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第 1 画像形成層 (通常は支持体に隣接した層) 中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第 2 画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第 4,708,928 号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第 4,460,681 号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

#### 【0105】

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料 (例えば C. I. Pigment Bl

ue 60、C. I. Pigment Blue 64、C. I. Pigment Blue 15:6)を用いることができる。これらについてはWO98/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

#### 【0106】

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

#### 【0107】

熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3)感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1)または(2)の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として感光材料に設けられる。

#### 【0108】

アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123~0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

#### 【0109】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.15～2であることが好ましく0.2～1であることがより好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m<sup>2</sup>程度である。

#### 【0110】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃（deg）以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）、2-ナフチルベンゾエート等を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

#### 【0111】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特開平2001-100363などに記載されている。

このような着色剤は、通常、0.1 mg/m<sup>2</sup>～1 g/m<sup>2</sup>の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

#### 【0112】

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

#### 【0113】

## (マット剤の説明)

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1～400mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは5～300mg/m<sup>2</sup>である。

本発明においてマット剤の形状は定型、不定形のいずれでもよいが好ましくは定型で、球形が好ましく用いられる。平均粒径は0.5～10μmであることが好ましく、より好ましくは1.0～8.0μm、さらに好ましくは2.0～6.0μmの範囲である。また、サイズ分布の変動係数としては50%以下であることが好ましく、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは、30%以下である。ここで変動係数とは(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値)×100で表される値である。また、変動係数が小さいマット剤で平均粒径の比が3より大きいものを2種併用することも好ましい。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格(JIS)P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

## 【0114】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

## 【0115】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

## 【0116】

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。



## 【0117】

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 pH が 7.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6.6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい pH 範囲は 4 ~ 6.2 の範囲である。膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 pH の測定方法は、特願平 11-87297 号明細書の段落番号 0123 に記載されている。

## 【0118】

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては T. H. James 著 “THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977 年刊) 77 頁から 87 頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N, N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド)、N, N-プロピレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) の他、同書 78 頁など記載の多価金属イオン、米国特許 4, 281, 060 号、特開平 6-208193 号などのポリイソシアネート類、米国特許 4, 791, 042 号などのエポキシ化合物類、特開昭 62-89048 号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

## 【0119】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 180 分前から直前、好ましくは 60 分前から 10 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. Ha

rnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow 著、高橋幸司訳 “液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【0120】

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132、溶剤については同号段落番号0133、支持体については同号段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

#### 【0121】

本発明においては金属酸化物を含む導電層を有することが好ましい。導電層の導電性材料は金属酸化物中に酸素欠陥、異種金属原子を導入して導電性を高めた金属酸化物が好ましく用いられる。金属酸化物の例としてはZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>が好ましく、ZnO<sub>2</sub>に対してはAl、Inの添加、SnO<sub>2</sub>に対してはSb、Nb、P、ハロゲン元素等の添加、TiO<sub>2</sub>に対してはNb、Ta等の添加が好ましい。特にSbを添加したSnO<sub>2</sub>が好ましい。異種原子の添加量は0.01～30mol%の範囲が好ましく、0.1から10mol%の範囲がより好ましい。金属酸化物の形状は球状、針状、板状いずれでもよいが、導電性付与の効果の点で長軸／単軸比が2.0以上、好ましくは3.0～50の針状粒子がよい。金属酸化物の使用量は好ましくは1mg/m<sup>2</sup>～1000mg/m<sup>2</sup>の範囲で、より好ましくは10mg/m<sup>2</sup>～500mg/m<sup>2</sup>の範囲、さらに好ましくは20mg/m<sup>2</sup>～200mg/m<sup>2</sup>の範囲である。本発明の導電層は乳剤面側、バック面側のいずれに設置してもよいが、支持体とバック層との間に設置することが好ましい。本発明の導電層の具体例は特開平7-295146号、特開平11-223901号に記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載された化合物があげられる。また、

特開平 9-281636 号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明の熱現像感光材料においては特願 2000-206560 号、特願 2001-203462 号、特願 2001-242357 号および特願 2001-264110 号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願 2001-242357 号および特願 2001-264110 号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スベリ性の点で好ましく、特願 2001-264110 号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくすむという点で最も好ましい。

本発明においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに  $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$  の範囲で、より好ましくは  $0.3 \text{ mg/m}^2 \sim 30 \text{ mg/m}^2$  の範囲、さらに好ましくは  $1 \text{ mg/m}^2 \sim 10 \text{ mg/m}^2$  の範囲である。特に特願 2001-264110 号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、 $0.01 \sim 10 \text{ mg/m}^2$  の範囲が好ましく、 $0.1 \sim 5 \text{ mg/m}^2$  の範囲がより好ましい。

#### 【0122】

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、 $130 \sim 185^\circ\text{C}$  の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平 8-240877 号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平 11-84574 号の水溶性ポリエステル、同 10-186565 号のスチレンブタジエン共重合体、特開 2000-39684 号や特願平 11-106881 号段落番号 0063~0080 の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しく

は下塗りについて特開昭 5 6 - 1 4 3 4 3 0 号、同 5 6 - 1 4 3 4 3 1 号、同 5 8 - 6 2 6 4 6 号、同 5 6 - 1 2 0 5 1 9 号、特開平 1 1 - 8 4 5 7 3 号の段落番号 0 0 4 0 ~ 0 0 5 1、米国特許第 5, 5 7 5, 9 5 7 号、特開平 1 1 - 2 2 3 8 9 8 号の段落番号 0 0 7 8 ~ 0 0 8 4 に記載の技術を適用することができる。

#### 【 0 1 2 3 】

熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

#### 【 0 1 2 4 】

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて WO 9 8 / 3 6 3 2 2 号、EP 8 0 3 7 6 4 A 1 号、特開平 1 0 - 1 8 6 5 6 7 号、同 1 0 - 1 8 5 6 8 号等を参考にすることができる。

#### 【 0 1 2 5 】

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第 2, 6 8 1, 2 9 4 号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter t M. Schweizer 著 “LIQUID FILM COATING” (CHAPMAN & HALL 社刊、1997 年) 399 頁から 536 頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書 427 頁の Figure 11b. 1 にある。また、所望により同書 399 頁から 536 頁記載の方法、米国特許第 2, 7 6 1, 7 9 1 号および英国特許第 8 3 7, 0 9 5 号に記載の方法により 2 層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

## 【0126】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 $0.1\text{ S}^{-1}$ における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 $1000\text{ S}^{-1}$ においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

## 【0127】

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、WO98/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同1

1-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、特開2001-200414（特願2000-10229）号、特開2001-234635（特願2000-47345）号、特開2002-020699（特願2000-206642）号、特開2001-275471（特願2000-98530）号、特開2001-275461（特願2000-98531）号、特開2000-313204（特願2000-112059）号、特開2001-292844（特願2000-112060）号、特開2000-324888（特願2000-112104）号、特開2001-293864（特願2000-112064）号、特開2001-348546（特願2000-171936）号も挙げられる。

### 【0128】

#### （包装材料の説明）

本発明の感光材料は生保存時の写真性能の変動を押さえるため、もしくはカー、巻癖などを改良するために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で包装することが好ましい。酸素透過率は25℃で $50\text{ mL/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ mL/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下、さらに好ましくは $1.0\text{ mL/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。水分透過率は $10\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。

該酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、たとえば特開平8-254793号。特開2000-206653号明細書に記載されている包装材料である。

#### （熱現像の説明）

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、好ましくは100～140℃、さらに好ましくは110～130℃である。現像時間としては1～60秒が好ましく、より好ましくは3～30秒、さらに好ましくは5～25秒、7～15秒が特に好ましい。

## 【0129】

熱現像の方式としてはドラム型ヒーター、プレート型ヒーターのいずれを使用してもよいが、プレートヒーター方式がより好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。例えば、独立に温度制御できる4組のプレートヒータを使用し、それぞれ112℃、119℃、121℃、120℃になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

## 【0130】

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー（Ar<sup>+</sup>、He-Ne）、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。更に好ましくは青～紫発光の半導体レーザーである。青～紫発光の高出力半導体レーザーとしては日亜化学のNLHV3000E半導体レーザーを挙げることができる。出力35mW、波長405nmのものが公開されている。この様なレーザー光を使用することで、本発明の特に好ましい波長である390nm～430nmの高照度光を得ることができる。

## 【0131】

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM

—D P L に関しては、F u j i M e d i c a l R e v i e w N o . 8 ,  
p a g e 39 ~ 55 に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材  
料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、D I C  
O M 規格に適応したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案  
した「A D n e t w o r k」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材  
料としても適用することができる。

#### 【0132】

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱  
現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、C O M 用の  
熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

#### 【0133】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定さ  
れるものではない。

#### 【0134】

##### 《ハロゲン化銀乳剤 1 A の調製》

蒸留水1200mlにフタル化ゼラチン30gとヨウ化カリウムを0.02gを加えた溶液A  
に、硝酸銀を0.014mol含む水溶液とヨウ化カリウム0.0147molを含む水溶液Bを  
攪拌しながら75℃で同時に添加混合した。続いて75℃で攪拌しながら硝酸銀を  
0.794mol含む水溶液を一定流量で添加し、同時に1.1mol/Lのヨウ化カリウム水溶  
液CをpAg6.5に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。0  
.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを4.0に調整した後に攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗  
工程をおこなった。続いて1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整  
し、ハロゲン化銀乳剤1Aを調製した。得られたハロゲン化銀乳剤は、粒子の平  
均球相当径が0.16 $\mu$ m、球相当径の変動係数が20%であった。

#### 【0135】

##### 《ハロゲン化銀乳剤 1 B ~ 1 G の調製》

ハロゲン化銀乳剤1Aの調製に対して、表1のように水溶液Bの添加温度、水  
溶液Cの添加温度および添加時のpAgを変更して調製した。得られたハロゲン化



銀乳剤粒子の平均球相当径と球相当径の変動係数を合わせて表1に示した。

【0136】

【表1】

表1

乳剤名	水溶液Bの 添加温度	水溶液Cの 添加温度	水溶液C 添加時のpAg	平均 球相当径	変動 係数
1A(比較例)	75℃	75℃	6.5	0.16 $\mu$ m	20%
1B(本発明)	75℃	60℃	7.0	0.15 $\mu$ m	18%
1C(本発明)	75℃	45℃	7.5	0.15 $\mu$ m	16%
1D(比較例)	55℃	75℃	6.5	0.16 $\mu$ m	19%
1E(本発明)	55℃	60℃	7.0	0.14 $\mu$ m	14%
1F(比較例)	55℃	60℃	6.1	0.16 $\mu$ m	22%
1G(本発明)	55℃	60℃	8.7	0.12 $\mu$ m	10%

【0137】

このようにして調製した乳剤1A～1Gを厚み150  $\mu$ mのPETベース上にゼラチン下塗りを行い、さらにその上に塗布銀量換算で1.5 g/m<sup>2</sup>になるよう塗布し、試料1～7を作成した。この試料を用いて結晶子サイズ測定と次のセンシトメトリー評価を行った。結晶子サイズ測定で得られた結晶子サイズ(r)と平均粒子サイズ(R)から求めた比較値(R/r)とセンシトメトリーの結果を表2に示した。表2より明らかなように、比較値(R/r)が1に近いほど内部感度が低く表面感度が増加することが判る。これから本発明により高沃化銀乳剤において、高感度な写真乳剤が得られることが明らかとなった。

【0138】

(センシトメトリー評価)

試料の露光は、山下電装社製の高照度露光計をもちいて、1/1000秒の露光強度で380 nmに透過極大を有するバンドパスフィルターを通してウエッジを用いた階調露光を行なった。露光後の試料は、以下の処理液で表面現像処理および内部現像処理のそれぞれを行った後に濃度測定し、被りに加えて黒色光学濃度で0.5の濃度を与える露光量の逆数を感度として評価した。試料1の感度を100とした相対感度で表した。

【0139】

(表面現像処理)

下記の処理液Aを38℃に保ち、60分間かけて現像を行なった。現像終了後は、定着及び水洗を行なった。フィルムを乾燥させた後に濃度測定を行なった。

(処理液Aの調液)

添加薬品

重亜硫酸ナトリウム (Sodium bisulfite)	5g
ピロガロール	10g
亜硫酸ナトリウム (SS)	25g
炭酸ナトリウム 1 水塩 (SC)	50g
K I	0.1g
10%ホルマリン(ホルムアルデヒド4%含有)	25.0ml
水 up to	1 L

(pH=10.1)

【0140】

(内部現像処理)

20℃に保温した処理液Bに試料を10分間浸漬して処理を行ない、水洗後に38℃に保温した処理液Cで60分間かけて現像を行なった。現像終了後は、定着及び水洗を行なった。フィルムを乾燥させた後に濃度測定を行なった。

(処理液Bの調液)

添加薬品

フェノサフラニン	0.0125g
赤血塩	3g
水 up to	1 L

(処理液Cの調液)

添加薬品

重亜硫酸ナトリウム (Sodium bisulfite)	5g
ピロガロール	10g
亜硫酸ナトリウム (SS)	25g
炭酸ナトリウム 1 水塩 (SC)	50g
K I	0.1g

10%ホルマリン液(ホルムアルデヒド4%含有) 25.0ml  
 チオ硫酸ナトリウム5水和物 3g  
 水 up to 1 L

【0141】

【表2】

表2

試料	乳剤名	結晶子サイズ	R/r	内部感度	表面感度
1	1A(比較例)	0.043 $\mu\text{m}$	3.7	100	100
2	1B(本発明)	0.079 $\mu\text{m}$	1.9	87	126
3	1C(本発明)	0.088 $\mu\text{m}$	1.7	83	135
4	1D(比較例)	0.050 $\mu\text{m}$	3.2	97	104
5	1E(本発明)	0.108 $\mu\text{m}$	1.3	74	150
6	1F(比較例)	0.070 $\mu\text{m}$	2.3	92	110
7	1G(本発明)	0.109 $\mu\text{m}$	1.1	70	165

【0142】

#### 実施例2

##### (PET支持体の作成)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度  $IV = 0.66$  (フェノール/テトラクロロエタン = 6/4 (質量比) 中  $25^{\circ}\text{C}$  で測定) のPETを得た。これをペレット化した後  $130^{\circ}\text{C}$  で4時間乾燥し、 $300^{\circ}\text{C}$  で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が  $175\mu\text{m}$  になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0143】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 $110^{\circ}\text{C}$ 、 $130^{\circ}\text{C}$  であった。この後、 $240^{\circ}\text{C}$  で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$  で巻き取り、厚み  $175\mu\text{m}$  のロールを得た。

【0144】

##### (表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値が

ら、支持体には  $0.375 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分} / \text{m}^2$  の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は  $9.6 \text{ kHz}$ 、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは  $1.6 \text{ mm}$  であった。

#### 【0145】

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗層塗布液の作成

処方(1) (感光層側下塗り層用)

高松油脂 (株) 製 ペスレジン A-520 (30 質量% 溶液)	59 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル	
(平均エチレンオキシド数 = 8.5) 10 質量% 溶液	5.4 g
綜研化学 (株) 製 MP-1000 (ポリマー粒子、平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ )	
	0.91 g
蒸留水	935 mL

#### 【0146】

処方(2) (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158 g
(固形分 40 質量%、スチレン/ブタジエン質量比 = $68/32$ )	
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-	
トリアジンナトリウム塩 8 質量% 水溶液	20 g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量% 水溶液	10 mL
蒸留水	854 mL

#### 【0147】

処方(3) (バック面側第2層用)

$\text{SnO}_2 / \text{SbO}$	
(9/1 質量比、平均粒径 $0.038 \mu\text{m}$ 、17 質量% 分散物)	84 g
ゼラチン (10 質量% 水溶液)	89.2 g
信越化学 (株) 製 メトロース TC-5 (2 質量% 水溶液)	8.6 g
綜研化学 (株) 製 MP-1000	0.01 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量% 水溶液	10 mL

NaOH (1質量%)	6 mL
プロキセル (ICI社製)	1 mL
蒸留水	805 mL

## 【0148】

上記厚さ  $175\text{ }\mu\text{m}$  の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（感光性層面）に上記下塗り塗布液処方(1)をワイヤーバーでウェット塗布量が  $6.6\text{ mL/m}^2$ （片面当たり）になるように塗布して  $180^\circ\text{C}$  で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方(2)をワイヤーバーでウェット塗布量が  $5.7\text{ mL/m}^2$  になるように塗布して  $180^\circ\text{C}$  で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方(3)をワイヤーバーでウェット塗布量が  $7.7\text{ mL/m}^2$  になるように塗布して  $180^\circ\text{C}$  で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

## 【0149】

（バック面塗布液の調製）

（塩基プレカーサーの固体微粒子分散液（a）の調製）

塩基プレカーサー化合物-1を、 $1.5\text{ kg}$ 、および界面活性剤（商品名：デモールN、花王（株）製） $225\text{ g}$ 、ジフェニルスルホン  $937.5\text{ g}$ 、パラヒドロキシ安息香酸ブチルエステル（商品名メッキンス：上野製薬製） $15\text{ g}$  および蒸留水を加えて総量を  $5.0\text{ kg}$  に合わせて混合し、混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散した。分散方法は、混合液を平均直径  $0.5\text{ mm}$  のジルコニアビーズを充填したUVM-2にダイアフラムポンプで送液し、内圧  $50\text{ hPa}$  以上の状態で、所望の平均粒径が得られるまで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における  $450\text{ nm}$  における吸光度と  $650\text{ nm}$  における吸光度の比（ $D_{450}/D_{650}$ ）が2.2以上であるところまで分散した。得られた分散物は、塩基プレカーサーの濃度で20質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにろ過（平均細孔径： $3\text{ }\mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルター）を行って実用に供した。

## 【0150】

## (染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物-1を6.0kgおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.0kg、花王(株)製界面活性剤デモールSNB 0.6kg、および消泡剤(商品名:サーフィノール104E、日信化学(株)製) 0.15kgを蒸留水と混合して、総液量を60kgとした。混合液を横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)を用いて、0.5mmのジルコニアビーズで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における650nmにおける吸光度と750nmにおける吸光度の比( $D_{650}/D_{750}$ )が5.0以上であるところまで分散した。得られた分散物は、シアニン染料の濃度が6質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにフィルターろ過(平均細孔径:1 $\mu$ m)を行って実用に供した。

## 【0151】

## (ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン30g、ポリアクリルアミド24.5g、1mol/lの苛性2.2g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8 $\mu$ m、粒径標準偏差0.4)2.4g、ベンゾイソチアゾリノン0.08g、上記染料固体微粒子分散液35.9g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)を74.2g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム0.6g、青色染料化合物-1を0.21g、黄色染料化合物-1を0.15g、アクリル酸/エチルアクリレート共重合ラテックス(共重合比5/95)8.3gを混合し、水にて全体を8183mLとし、ハレーション防止層塗布液を調製した。

## 【0152】

## (バック面保護層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、1mol/lの苛性6.8g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム0.5g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.27g、フッ素系界面活性剤(F-1:N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩

） 3 7 m g、フッ素系界面活性剤（F-2：ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホンルーN-プロピル-2-アミノエチル）エーテル〔エチレンオキサイド平均重合度 1 5〕） 1 5 0 m g、フッ素系界面活性剤（F-3） 6 4 m g、フッ素系界面活性剤（F-4） 3 2 m g、アクリル酸／エチルアクリレート共重合体（共重合質量比 5／9 5） 6 . 0 g、N, N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド） 2 . 0 gを混合し、水で 1 0 リットルとしてバック面保護層塗布液とした。

### 【0 1 5 3】

（ハロゲン化銀乳剤の調製）

#### 《ハロゲン化銀乳剤 2 A の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 A の調製に対して、水溶液 B の添加温度を 5 5℃に、水溶液 B および水溶液 C の添加を急速に行うことに変更した以外は同様することでハロゲン化銀乳剤 2 A を調製した。得られたハロゲン化銀乳剤は、粒子の平均球相当径が 0.06  $\mu$  m、球相当径の変動係数が 30%であった。

### 【0 1 5 4】

#### 《ハロゲン化銀乳剤 2 B および 2 C の調製》

ハロゲン化銀乳剤 2 A の調製に対して、表 3 のように水溶液 B の添加温度、水溶液 C の添加温度および添加時の pAg を変更して調製した。得られたハロゲン化銀乳剤粒子の平均球相当径と球相当径の変動係数、および平均粒子サイズ（R）と結晶子サイズ（r）の比較値（R／r）を合わせて示した。

### 【0 1 5 5】

#### 【表 3】

表 3

乳剤名	水溶液 B の 添加温度	水溶液 C の 添加温度	水溶液 C 添加時の pAg	平均 球相当径	変動 係数	R／r
2A(比較例)	55℃	75℃	6.5	0.06 $\mu$ m	30%	2.1
2B(本発明)	55℃	60℃	7.0	0.06 $\mu$ m	18%	1.6
2C(本発明)	55℃	60℃	8.7	0.06 $\mu$ m	16%	1.2

### 【0 1 5 6】

#### 《塗布液用乳剤 2 A の調製》

ハロゲン化銀乳剤 2 A を用い、40℃で化学増感剤-1 をハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-3}$  モル添加して十分に混合した後、ベンゾチアゾリウムヨードを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加した。さらに塗布液用乳剤 1 kg あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し調製した。

#### 【0157】

##### 《塗布液用乳剤 2 B の調製》

塗布液用乳剤 2 A に対して、ハロゲン化銀乳剤 2 A をハロゲン化銀乳剤 2 B に変更したこと以外は同様に行って塗布液用乳剤 2 B を調製した。

#### 【0158】

##### 《塗布液用乳剤 2 C の調製》

塗布液用乳剤 2 A に対して、ハロゲン化銀乳剤 2 A をハロゲン化銀乳剤 2 B に変更したこと以外は同様に行って塗布液用乳剤 2 C を調製した。

#### 【0159】

##### 《脂肪酸銀分散物 A の調製》

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名 E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）87.6 Kg、蒸留水 423 L、5 mol/L 濃度の NaOH 水溶液 49.2 L、t-ブチルアルコール 120 L を混合し、75℃にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液 A を得た。別に、硝酸銀 40.4 kg の水溶液 206.2 L（pH 4.0）を用意し、10℃にて保温した。635 L の蒸留水と 30 L の t-ブチルアルコールを入れた反応容器を 30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液 A の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ 93 分 15 秒と 90 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後 11 分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液 A を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後 14 分 15 秒間はベヘン酸ナトリウム溶液 A のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液 A の添加系の配管は、2 重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添



加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Aの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

#### 【0160】

ベヘン酸ナトリウム溶液Aを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

#### 【0161】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

#### 【0162】

乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)19.3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー(みづほ工業製:PM-10型)で予備分散した。

#### 【0163】

次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフレイダイザーM-610、マイクロフレイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用)の圧力を $1260\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

#### 【0164】

《脂肪酸銀分散物Bの調製》

<再結晶ベヘン酸の調製>

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名 E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）100 Kg を、1200 Kg のイソプロピルアルコールにまぜ、50℃で溶解し、10  $\mu$ m のフィルターで濾過した後、30℃まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3℃/時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100 Kg のイソプロピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化して GC-FID 測定をしたところ、ベヘン酸銀含有率は 96%、それ以外にリグノセリン酸が 2%、アラキジン酸が 2% 含まれていた。

#### < 脂肪酸銀分散物 B の調製 >

再結晶ベヘン酸 88 Kg、蒸留水 422 L、5 mol/L 濃度の NaOH 水溶液 49.2 L、t-ブチルアルコール 120 L を混合し、75℃にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液 B を得た。別に、硝酸銀 40.4 kg の水溶液 206.2 L（pH 4.0）を用意し、10℃にて保温した。635 L の蒸留水と 30 L の t-ブチルアルコールを入れた反応容器を 30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液 B の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ 9 分 15 秒と 90 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後 11 分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液 B を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後 14 分 15 秒間はベヘン酸ナトリウム溶液 B のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液 B の添加系の配管は、2 重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2 重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液 B の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

#### 【0165】

ベヘン酸ナトリウム溶液 B を添加終了後、そのままの温度で 20 分間攪拌放置し、30 分かけて 35℃に昇温し、その後 210 分熟成を行った。熟成終了後直

ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が  $30 \mu\text{S}/\text{cm}$  になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

#### 【0166】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で  $a = 0.21 \mu\text{m}$ 、 $b = 0.4 \mu\text{m}$ 、 $c = 0.4 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比 2.1、平均球相当径  $0.51 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 11% の結晶であった。

( $a$ ,  $b$ ,  $c$  は本文の規定)

#### 【0167】

乾燥固形分 260 Kg 相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール (商品名: PVA-217) 19.3 Kg および水を添加し、全体量を 1000 Kg としてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー (みづほ工業製: PM-10 型) で予備分散した。

#### 【0168】

次に予備分散済みの原液を分散機 (商品名: マイクロフルイダイザー M-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z 型インタラクションチャンバー使用) の圧力を  $1150 \text{ kg}/\text{cm}^2$  に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで  $18^\circ\text{C}$  の分散温度に設定した。

(還元剤分散物の調製)

#### 【0169】

《還元剤錯体-1 分散物の調製》

還元剤錯体-1 (6, 6-ジ-*t*-ブチル-4, 4-ジメチル-2, 2-ブチリデンジフェノール) とトリフェニルホスフィンオキシドの 1:1 錯体) 10 Kg、トリフェニルホスフィンオキシド 0.12 Kg および変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、ポバール MP 203) の 10 質量% 水溶液 16 Kg に、水 10 Kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サ

ンドミル (UVM-2: アイメックス (株) 製) にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 gと水を加えて還元剤錯体の濃度が22質量%になるように調製し、還元剤錯体—1分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径0.45  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径1.4  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径3.0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0170】

##### 《還元剤—2分散物の調製》

還元剤—2 (6, 6-ジ-*t*-ブチル-4, 4-ジメチル-2, 2-ブチリデンジフェノール) 10 Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16 Kgに、水10 Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5 mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM-2: アイメックス (株) 製) にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を60℃で5時間加熱処理し、還元剤—2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径1.5  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0171】

##### 《水素結合性化合物—1分散物の調製》

水素結合性化合物—1 (トリ (4-*t*-ブチルフェニル) ホスフィンオキシド) 10 Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16 Kgに、水10 Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5 mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM-2: アイメックス (株) 製) にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2 gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を80℃で1時間加温し、水素結合性化合物—1分散物を得た。こう

して得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径  $0.35\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $1.5\ \mu\text{m}$  以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径  $3.0\ \mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0172】

##### 《現像促進剤-1分散物の調製》

現像促進剤-1を10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の10質量%水溶液20Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径  $0.5\text{mm}$  のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩  $0.2\text{g}$  と水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤-1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径  $0.48\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $1.4\ \mu\text{m}$  以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径  $3.0\ \mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0173】

現像促進剤-2、現像促進剤-3および色調調整剤-1の固体分散物についても現像促進剤-1と同様の方法により分散し、20質量%の分散液を得た。

#### 【0174】

##### （ポリハロゲン化合物の調製）

##### 《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-1（トリブロモメタンスルホンルベンゼン）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の20質量%水溶液10Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液  $0.4\text{Kg}$  と、水  $14\text{Kg}$  を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径  $0.5\text{mm}$  のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩  $0.2\text{g}$  と水を

加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物—1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0175】

##### 《有機ポリハロゲン化合物—2分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物—2 (N-ブチルー3-トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製ポバールMP203) の10質量%水溶液20Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM-2: アイメックス (株) 製) にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を $40^{\circ}\text{C}$ で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物—2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0176】

##### 《フタラジン化合物—1溶液の調製》

8Kgのクラレ (株) 製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15Kgとフタラジン化合物—1 (6-イソプロピルフタラジン) の70質量%水溶液14.28Kgを添加し、フタラジン化合物—1の5質量%溶液を調製した。

#### 【0177】

(メルカプト化合物の調製)

《メルカプト化合物-1 水溶液の調製》

メルカプト化合物-1 (1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 7 g を水 993 g に溶解し、0.7 質量%の水溶液とした。

【0178】

《メルカプト化合物-2 水溶液の調製》

メルカプト化合物-2 (1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 20 g を水 980 g に溶解し、2.0 質量%の水溶液とした。

【0179】

《顔料-1 分散物の調製》

C. I. Pigment Blue 60 を 64 g と花王 (株) 製デモール N を 6.4 g に水 250 g を添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 800 g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4 G サンドグライNDER ミル: アイメックス (株) 製) にて 25 時間分散し、顔料-1 分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 0.21  $\mu\text{m}$  であった。

【0180】

《SBR ラテックス液の調製》

$T_g = 22^\circ\text{C}$  の SBR ラテックスは以下により調整した。

重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン 70.0 質量、ブタジエン 27.0 質量およびアクリル酸 3.0 質量を乳化重合させた後、 $80^\circ\text{C}$  で 8 時間エージングを行った。その後  $40^\circ\text{C}$  まで冷却し、アンモニア水により pH 7.0 とし、さらに三洋化成 (株) 製サンデット BL を 0.22% になるように添加した。次に 5% 水酸化ナトリウム水溶液を添加し pH 8.3 とし、さらにアンモニア水により pH 8.4 になるように調整した。このとき使用した  $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{NH}_4^+$  イオンのモル比は 1:2.3 であった。さらに、この液 1 Kg 対してベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩

7%水溶液を0.15mL添加しSBRラテックス液を調製した。

【0181】

(SBRラテックス: -St (70.0) -Bu (27.0) -AA (3.0)  
)-のラテックス) Tg 22℃

平均粒径0.1μm、濃度43質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率  
0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波  
工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(43質量%)を2  
5℃にて測定)、pH 8.4

Tgの異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、  
同様の方法により調整できる。

【0182】

《乳剤層(感光性層)塗布液-2Aの調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物A1000g、水276ml、顔料-1分散物33.2g、有機ポリ  
ハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタ  
ラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg:22℃)液1082g、還元剤錯体-1  
分散物299g、現像促進剤-1分散物6g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メル  
カプト化合物-2水溶液27mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用乳剤2Aを117g  
添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布  
した。

【0183】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.  
1ローター、60rpm)で25[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマー株式会社製RFSフルードスペクトロメータ  
ーを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、  
1000[1/秒]においてそれぞれ230、60、46、24、18[mP  
a・s]であった。

【0184】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.38mgであった。

【0185】



## 《乳剤層（感光性層）塗布液－2 Bの調製》

乳剤層（感光性層）塗布液－2 Aに対して、塗布液用乳剤 2 Aを塗布液用乳剤 2 Bに変更した以外は、同様に行った。

## 《乳剤層（感光性層）塗布液－2 Cの調製》

乳剤層（感光性層）塗布液－2 Aに対して、塗布液用乳剤 2 Aを塗布液用乳剤 2 Cに変更した以外は、同様に行った。

## 【0186】

## 《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコール PVA-205（クラレ（株）製）1000 g、顔料の 5 質量%分散物 272 g、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合質量比 64／9／20／5／2）ラテックス 19 質量%液 4200 mL にエアロゾール OT（アメリカンサイアナミド社製）の 5 質量%水溶液を 27 mL、フタル酸二アンモニウム塩の 20 質量%水溶液を 135 mL、総量 10000 g になるように水を加え、pH が 7.5 になるように NaOH で調整して中間層塗布液とし、9.1 mL/m<sup>2</sup> になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 40℃（No. 1 ローター、60 rpm）で 58 [mPa・s] であった。

## 【0187】

## 《乳剤面保護層第 1 層塗布液の調製》

イナートゼラチン 64 g を水に溶解し、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合質量比 64／9／20／5／2）ラテックス 27.5 質量%液 80 g、フタル酸の 10 質量%メタノール溶液を 23 mL、4-メチルフタル酸の 10 質量%水溶液 23 mL、0.5 mol/L 濃度の硫酸を 28 mL、エアロゾール OT（アメリカンサイアナミド社製）の 5 質量%水溶液を 5 mL、フェノキシエタノール 0.5 g、ベンゾイソチアゾリノン 0.1 g を加え、総量 750 g になるように水を加えて塗布液とし、4 質量%のクロムみょうばん 26 mL を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを 18.6 mL/m<sup>2</sup> になるようにコーティン

グダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター、60rpm)で20[mPa・s]であった。

【0188】

《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体(共重合質量比64／9／20／5／2)ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤(F-1：N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩)の5質量%溶液を3.2mL、フッ素系界面活性剤(F-2：ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15])の2質量%水溶液を32mL、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23mL、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.5μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44mL、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mLを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3mL/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター、60rpm)で19[mPa・s]であった。

【0189】

《熱現像感光材料-2Aの作成》

上記下塗り支持体のバック面側に、アンチハレーション層塗布液をゼラチン塗布量が0.44g/m<sup>2</sup>となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

【0190】

乳剤層(感光性層)塗布液-2Aを用いて、バック面と反対の面に下塗り面か

ら乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、乳剤層と中間層は31℃に、保護層第一層は36℃に、保護層第二層は37℃に温度調整した。

乳剤層の各化合物の塗布量 (g/m<sup>2</sup>) は以下の通りである。

【0191】

ベヘン酸銀	5.55
顔料 (C. I. Pigment Blue 60)	0.036
ポリハロゲン化合物-1	0.12
ポリハロゲン化合物-2	0.37
フタラジン化合物-1	0.19
SBRラテックス	9.97
還元剤錯体-1	1.41
現像促進剤-1	0.024
メルカプト化合物-1	0.002
メルカプト化合物-2	0.012
ハロゲン化銀 (Agとして)	0.091

【0192】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で湿度40~60%RHで調湿した後、膜面を70~90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【0193】

作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したと

ころ 6. 0 であった。

#### 【0194】

##### 《熱現像感光材料-2Bの作成》

熱現像感光材料-2Aに対して、乳剤層（感光性層）塗布液-2Aを乳剤層（感光性層）塗布液-2Bに変更した以外は、同様に行った。

##### 《熱現像感光材料-2Cの作成》

熱現像感光材料-2Aに対して、乳剤層（感光性層）塗布液-2Aを乳剤層（感光性層）塗布液-2Cに変更した以外は、同様に行った。

#### 【0195】

##### （写真性能の評価）

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

##### （包装材料）

PET 10 $\mu$ /PE 12 $\mu$ /アルミ箔9 $\mu$ /Ny 15 $\mu$ /カーボン3%を含むポリエチレン50 $\mu$

酸素透過率: 0.02 mL/atm $\cdot$ m<sup>2</sup> $\cdot$ 25℃ $\cdot$ day、水分透過率: 0.10 g/atm $\cdot$ m<sup>2</sup> $\cdot$ 25℃ $\cdot$ day

#### 【0196】

##### （感光材料の露光）

感光材料は以下の様にして露光処理を行った。富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLの露光部に於いて半導体レーザー光源に日亜化学工業のNLHV3000E半導体レーザーを実装し、ビーム径を約100 $\mu$ mにしぼった。レーザー光の感光材料面照度を0および1 mW/mm<sup>2</sup> ~ 1000 mW/mm<sup>2</sup>の間で変化させて10<sup>-6</sup>秒で感材の露光を行った。レーザー光の発光波長は405 nmであった。

#### 【0197】

試料は富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLにて熱現像（112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒータで合計24秒）し、得られた画像の評価を濃度計により行った。感度は、最低濃度をより1.5高い濃

度を与える露光量の逆数をもって規定し、熱現像感光材料-2Aの感度を100としたときの相対値で表し、結果を表4に示した。表4から明らかなように、本発明の乳剤を用いた熱現像感光材料が、著しく高感度であることが認められた。

【0198】

【表4】

表4

	乳剤	感度
熱現像感光材料-2A	乳剤2A(比較)	100
熱現像感光材料-2B	乳剤2B(本発明)	110
熱現像感光材料-2C	乳剤2C(本発明)	125

【0199】

実施例3

【0200】

《乳剤層(感光性層)塗布液-3Aの調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物B1000g、水276ml、顔料-1分散物32.8g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg:20℃)液1082g、還元剤-2分散物155g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物6g、現像促進剤-2分散物2g、現像促進剤-3分散物3g、色調調整剤-1分散物2g、メルカプト化合物-2水溶液6mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用乳剤2Aを117g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で40[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ530、144、96、51、28[mPa・s]であった。

【0201】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.25mgであった。

## 【0202】

## 《乳剤層（感光性層）塗布液－3Bの調製》

乳剤層（感光性層）塗布液－3Aに対して、塗布液用乳剤2Aを塗布液用乳剤2Bに変更した以外は、同様に行った。

## 【0203】

## 《乳剤層（感光性層）塗布液－3Cの調製》

乳剤層（感光性層）塗布液－3Aに対して、塗布液用乳剤2Aを塗布液用乳剤2Cに変更した以外は、同様に行った。

## 【0204】

## 《熱現像感光材料－3Aの作成》

熱現像感光材料－3Aに対して、乳剤層塗布液－2Aを乳剤層塗布液－3Aに変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物1を除き、バック面保護層および乳剤面保護層のフッ素系界面活性剤をF－1、F－2、F－3およびF－4からそれぞれF－5、F－6、F－7およびF－8に変更した他は熱現像感光材料－2Aと同様にして熱現像感光材料－3Aを作製した。

このときの乳剤層の各化合物の塗布量（g/m<sup>2</sup>）は以下の通りである。

## 【0205】

ベヘン酸銀	5.55
顔料（C. I. Pigment Blue 60）	0.036
ポリハロゲン化合物－1	0.12
ポリハロゲン化合物－2	0.37
フタラジン化合物－1	0.19
SBRラテックス	9.67
還元剤－2	0.81
水素結合性化合物－1	0.30
現像促進剤－1	0.024
現像促進剤－2	0.010
現像促進剤－3	0.015
色調調整剤－1	0.010

メルカプト化合物-2

0.002

ハロゲン化銀 (Agとして)

0.091

【0206】

《熱現像感光材料-3Bの作成》

熱現像感光材料-3Aに対して、乳剤層（感光性層）塗布液-3Aを乳剤層（感光性層）塗布液-3Bに変更した以外は、同様に行った。

【0207】

《熱現像感光材料-3Cの作成》

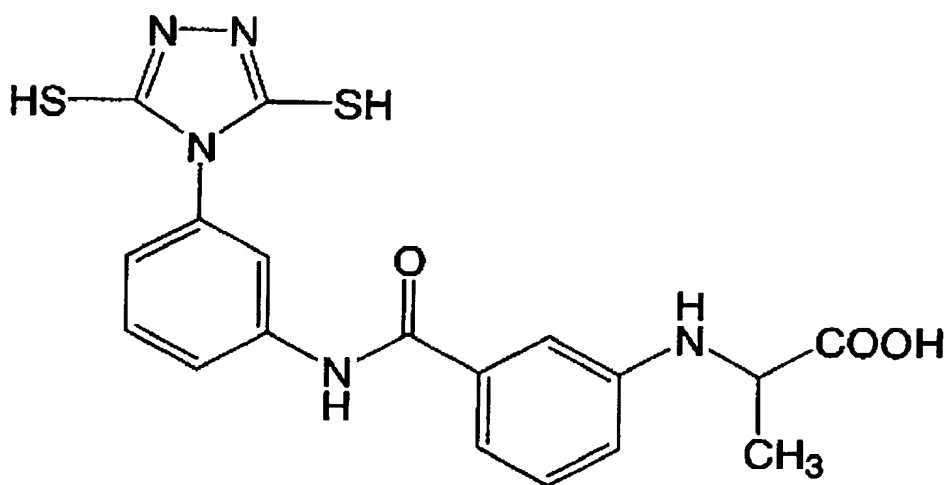
熱現像感光材料-3Aに対して、乳剤層（感光性層）塗布液-3Aを乳剤層（感光性層）塗布液-3Cに変更した以外は、同様に行った。

【0208】

以下に本発明の実施例2および3で用いた化合物の化学構造を示す。

【0209】

【化11】

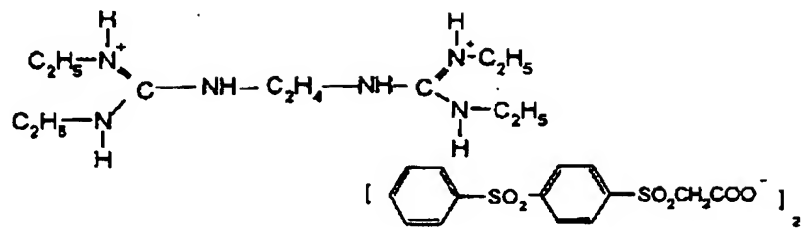


化学増感剤-1

【0210】

## 【化 1 2】

塩基プレカーサー化合物-1

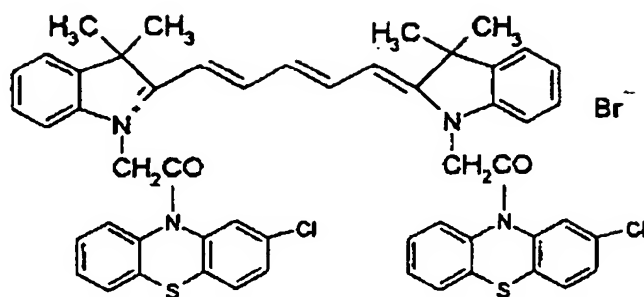


【0 2 1 1】

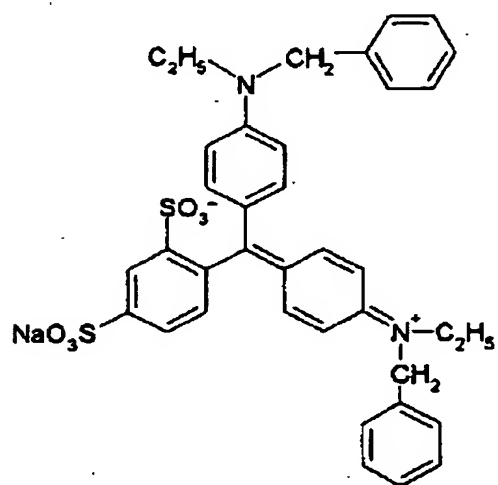


## 【化 13】

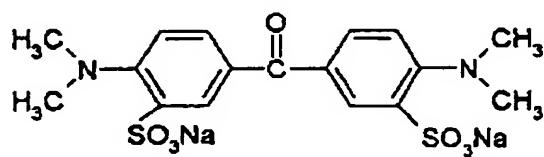
シアニン染料化合物-1



青色染料化合物-1



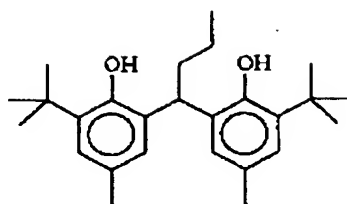
黄色染料化合物-1



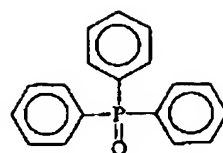
## 【0212】

## 【化 14】

(還元剤錯体-1)

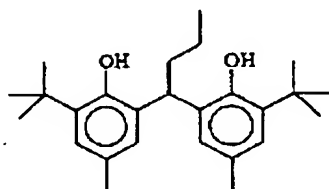


と

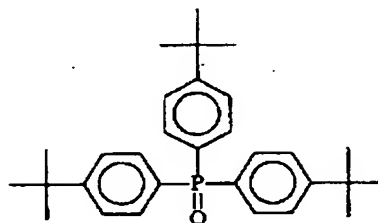


の 1 : 1 錯体

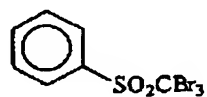
(還元剤-2)



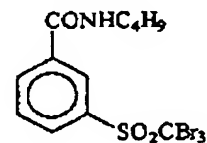
(水素結合性化合物-1)



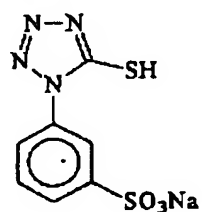
(ポリハロゲン化合物-1)



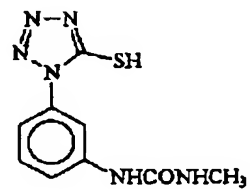
(ポリハロゲン化合物-2)



(メルカプト化合物-1)



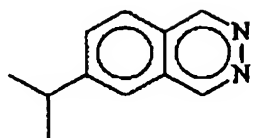
(メルカプト化合物-2)



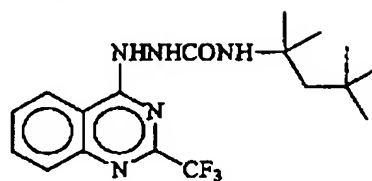
## 【0213】

【化 15】

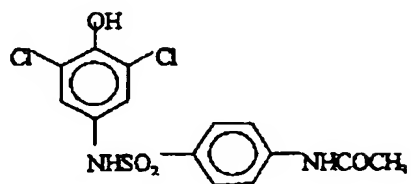
(フタラジン化合物-1)



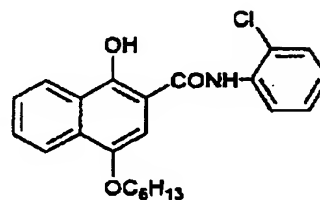
(現像促進剤-1)



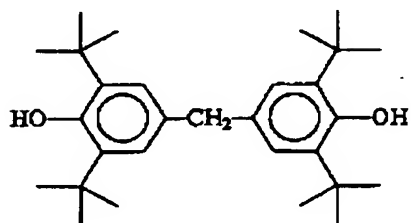
(現像促進剤-2)



(現像促進剤-3)



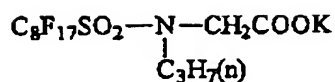
(色調調整剤-1)



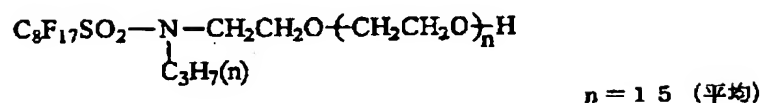
【0214】

## 【化 16】

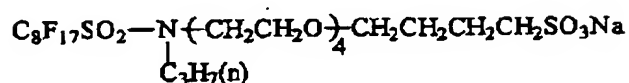
(F-1)



(F-2)



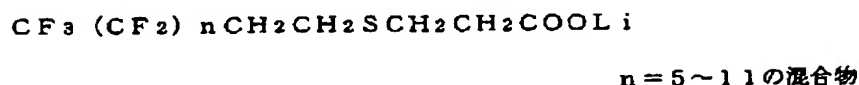
(F-3)



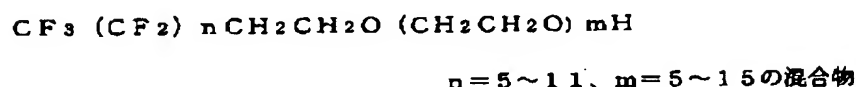
(F-4)



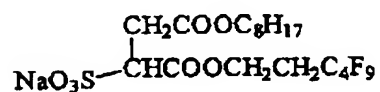
(F-5)



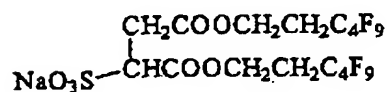
(F-6)



(F-7)



(F-8)



## 【0215】

(写真性能の評価)

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10 μm / PE 12 μm / アルミ箔 9 μm / Ny 15 μm / カーボン

3%を含むポリエチレン50 $\mu$ m

酸素透過率: 0.02 mL/atm $\cdot$ m<sup>2</sup>  $\cdot$  25 $^{\circ}$ C  $\cdot$  day、水分透過率: 0.10 g/atm $\cdot$ m<sup>2</sup>  $\cdot$  25 $^{\circ}$ C  $\cdot$  day

【0216】

(感光材料の露光)

感光材料は以下の様にして露光処理を行った。富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLの露光部に於いて半導体レーザー光源に日亜化学工業のNLHV3000E半導体レーザーを実装し、ビーム径を約100 $\mu$ mにしぼった。レーザー光の感光材料面照度を0および1mW/mm<sup>2</sup>~1000mW/mm<sup>2</sup>の間で変化させて10<sup>-6</sup>秒で感材の露光を行った。レーザー光の発光波長は405nmであった。

【0217】

試料は富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLにて熱現像(112 $^{\circ}$ C-119 $^{\circ}$ C-121 $^{\circ}$ C-121 $^{\circ}$ Cに設定した4枚のパネルヒータで合計14秒)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。感度は、最低濃度をより3.0高い濃度を与える露光量の逆数をもって規定し、熱現像感光材料-3Aの感度を100としたときの相対値で表し、結果を表5に示した。表5から明らかなように、本発明の乳剤を用いた熱現像感光材料が、著しく高感度であることが認められた。

【0218】

【表5】

表5

	乳剤	感度
熱現像感光材料-3A	乳剤2A(比較)	100
熱現像感光材料-3B	乳剤2B(本発明)	121
熱現像感光材料-3C	乳剤2C(本発明)	136

【0219】

【発明の効果】

本願発明により、高感度でサイズ分布が狭い高沃化銀写真乳剤およびそれを用いた熱現像感光材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度でサイズ分布が狭い高沃化銀写真乳剤を提供する。

【解決手段】 沃化銀含有率が 9 0 mol%以上のハロゲン化銀写真乳剤であって、該乳剤に含まれるハロゲン化銀乳剤粒子の平均粒子サイズ（R）と平均結晶子サイズ（r）が  $1 \leq R / r < 2$  を満たす感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 9 1 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年   8 月 1 4 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住   所

神 奈 川 県 南 足 柄 市 中 沼 2 1 0 番 地

氏   名

富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社